

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**ION CONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP63271807  
Publication date: 1988-11-09  
Inventor(s): KANAZAWA TAKAFUMI; others: 02  
Applicant(s):: CHICHIBU CEMENT CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP63271807  
Application Number: JP19870104595 19870430  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01B1/08 ; G01N27/58 ; H01C7/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1804138C, JP5015004B

**Abstract**

**PURPOSE:** To improve the conductivity of a conductor and stabilize the characteristic by providing an electrode formed with a noble metal material on a Y- substitution solid solution Ca apatite hydroxide composition material with the specific composition.

**CONSTITUTION:** An electrode made of a noble metal material constituted of Pt, Pd, Au, Ag, etc., for example, is provided on a Y-substitution solid solution Ca apatite hydroxide expressed by the formula to form an ion conductor. If (x) is 0.2-1.5 in the formula, large conductivity is obtained. This characteristic is stable, thus this conductor can be utilized for sensors such as a steam sensor or an oxygen sensor or a fuel cell.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-271807

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月9日

H 01 B 1/08  
G 01 N 27/58  
H 01 C 7/00  
// C 01 B 25/45  
H 01 M 8/10

8222-5E  
A-7363-2G  
X-8525-5E  
Z-7508-4G  
7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 イオン導電体装置

⑯ 特 願 昭62-104595

⑰ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑱ 発 明 者 金 澤 孝 文

東京都世田谷区桜1-62-12

⑱ 発 明 者 山 下 仁 大

神奈川県川崎市宮前区有馬591の4の205

⑱ 発 明 者 秋 葉 徳 二

埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社  
開発本部内

⑲ 出 願 人 秩父セメント株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番6号 日本工業倶楽部内

⑳ 代 理 人 弁理士 宇高 克己

明 細 書

1. 発明の名称

イオン導電体装置

2. 特許請求の範囲

$YxCa_{1-x}(PO_3)_2(OH)_2 \cdot xH_2O$  (但し、 $0.2 \leq x < 1.5$ )

で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アバタイト組成物に貴金属材料よりなる電極を設けたことを特徴とするイオン導電体装置。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば水蒸気センサあるいは酸素センサ等のセンサ、その他燃料電池等に用いられるイオン導電体装置に関するものである。

【先行技術とその問題点】

$HfO_2 \cdot PO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Hf_2O_3 \cdot (PO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Hf_2O_3 \cdot 12H_2O \cdot 12H_2O$ 、 $Hf_2O_3 \cdot 12H_2O \cdot 29H_2O$ 、 $Sb_2O_3 \cdot 4H_2O \cdot H_2OCl_2$ 、 $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ 、 $Na_2O \cdot 5.33Al_2O_3$ 等のイオン(プロトン)導電体材料は、例えば水素燃料電池、高温水蒸気の電気分解あるいは水蒸気センサ等の分野において用いられ

る機能性材料として注目を浴びている。

このようなイオン導電体材料に要求される特性は、

① 導電率ができるだけ高いこと、

② 使用環境によって影響されにくく、安定していること、

等が挙げられている。

そして、このような特性を満たす為に、近年、各方面からイオン導電体材料の研究が盛んに行なわれており、かなりの成果もみられているが、満足できるものでもない。

本発明者においても、イオン導電体材料についての研究を鋭意押し進め、温度センサの材料として提案されているカルシウム水酸アバタイト( $Ca_{1-x}(PO_3)_2(OH)_2$ )にイオン導電性のあることを見出した。

しかし、このカルシウム水酸アバタイトで充分満足できたかと言うと、そうではないことから、更なる研究を続行しているうちに、このカルシウム水酸アバタイトのCaの一部をYに置換固溶させ

た  $YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物は、そのイオン導電性が優れていることを見出したのである(窯業協会誌94(8)1986, 837)。

しかしながら、このイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイトの導電率は最高値を示す場合でも約  $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  程度にすぎず、イットリウムが置換固溶されていないカルシウム水酸アパタイトに比べて一桁程度の向上しか得られないものであった。

#### 【発明の開示】

本発明者は、この  $YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  (但し、 $0.2 \leq X < 1.5$ ) で表されるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイトの導電性についてさらに研究を押し進めているうちに、前述のような窯業協会誌で発表した場合の導電性よりはるかに優れた特長を示すイオン導電体装置を得た。

本発明者は、前記の発表によるイオン導電体装置の場合には何故導電性の向上が小さかったのかの研究を鋭意進めていくうちに、イットリウム置

換固溶カルシウム水酸アパタイトの製造条件及び組成を全く同じにしても、このイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物よりなる焼結体に設けた電極材料によって、その得られる導電率が大幅に異なってしまうことを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、 $YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  (但し  $0.2 \leq X < 1.5$ ) で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物に、例えば Pt、Pd、Au、Ag 等から構成される貴金属材料よりなる電極を設けたイオン導電体装置を提供するものである。

尚、 $YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  で表わされる式中、Xは0.2~1.5のものであれば導電性は火きなものとなるが、さらに好ましくはXが約0.5~1の範囲内のものであることが望ましく、最も好ましくはXが約0.7程度の場合であった。

#### 【実施例】

出発原料として  $Ca(NO_3)_2$ 、 $Y(NO_3)_3$  及び  $(NH_4)_2HPO_4$  を用い、そして窯業協会誌94(8)1986、

837に記載されたような方法により合成を行なう。

このようにして得られた

$YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物の粉末を、大気雰囲気下で約800℃の条件で約1時間仮焼する。

次に、この仮焼後の粉末をベレット状に形成し、水蒸気気流中約1250℃で1時間焼成し、イットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物からなる焼結体を得た。

そして、この焼結体の両面にPt塗料を焼き付けて電極を構成し、800℃の大気中条件下で導電性を調べたので、その結果を第1図のグラフに示す。

又、比較の為に電極材料としてPtの代りに酸化ルテニウムを用いて同様に行なったので、この結果も併せて比較例として第1図に示す。

尚、この電導度は、交流2端子法で5~13kHzでの複素インピーダンスを測定し、Cole-Coleプロットの半円と実軸との交点から求めたものである。

これによれば、 $Ca^{2+}$  に対して  $Y^{3+}$  を一部置換す

ることによって、すなわち  $Ca^{2+}$  に対してYを約0.2以上で1.0未満の割合で置換すると、電導度が大幅に向上していることを理解できる。

特に、Xが0.5~1の  $YxCa_{1-x}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}$  は電導度がより一層高く、特にXが約0.7程度で電導度は最も高くなっている。

尚、このような導電性の向上は次のような理由に基づくものと思われる。

すなわち、KBr法によってIRスペクトルを測定し、 $Y^{3+}$  で  $Ca^{2+}$  を置換したことが組成物に及ぼす影響を調べると、このIRスペクトルの結果からは、 $X \geq 1.0$  の領域では、 $Y^{3+}$  といったカチオンを固溶させたことによって、安定なオキシアパタイトが生成していることが窺え、従って電導度の向上が得られなかったものと思われる。

又、Xが0.2未満の小さな値の場合には、Xの増加と共に、OHサイトに欠陥と  $O^{2-}$  が次第に導入され、OHの一部が  $O^{2-}$  で置き換えられることから、電導度の向上が認められるものの、Xの値が小さい場合にはこの向上程度が小さく、Xが約0.2程度

から電導度が目に見える形で向上し始めている。

そして、 $X$ の増加と共にこの割合が次第に高まり、この結果電導度も大巾に向上するものの、 $X$ が1に近づく、前述の理由によって電導度が減少し始め、 $X$ が約0.7程度で最大の電導度を示しているのである。

又、粉末 $X$ 線回折によれば、 $Y^{2+}$ の固溶限界は $X$ が約1.5であり、 $X$ 、格子定数は $a = 9.38 \sim 9.42 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.85 \sim 6.87 \text{ \AA}$ である。

又、上記実施例では、電極材料としてPtの場合しか挙げなかったが、その他の貴金属材料、例えばPd、Au、Ag等でも同様な結果が得られた。

#### 〔効果〕

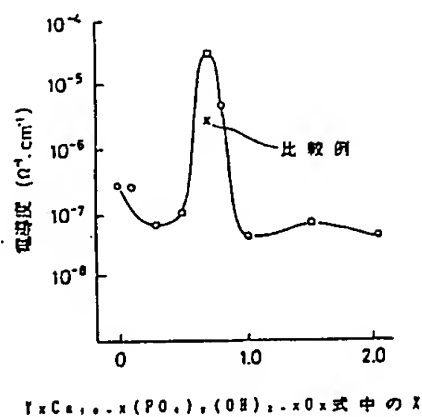
本発明に係るイオン導電体装置は、 $Y_xCa_{1-x}(PO_4)_3(OH)_{2-x}O_x$  (但し、 $0.2 \leq x < 1.5$ )で表わされるイットリウム置換固溶カルシウム水酸アパタイト組成物に貴金属材料よりなる電極を設けたので、導電性が大きく向上し、しかもこの特性は安定したものであり、従って水蒸気センサあるいは酸素センサ等のセンサ若しくは燃料電池に

利用できるようなる特長を有する。

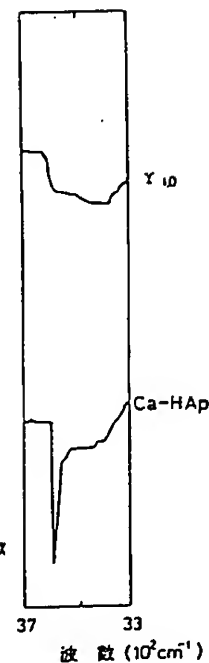
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るイオン導電体装置の電導度を示すグラフ、第2図はOH伸縮振動を示すIRスペクトルである。

特許出願人 秩父セメント株式会社  
代理人 宇 高 克



第1図



第2図